

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3841456 A1

⑤① Int. Cl. 4:
C 10 L 1/32
C 10 L 1/12
F 23 G 5/00

②① Aktenzeichen: P 38 41 456.2
②② Anmeldetag: 9. 12. 88
②③ Offenlegungstag: 29. 6. 89

Behördeneigentum

DE 3841456 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
16.12.87 US 133327

⑦① Anmelder:
Intevep S.A., Caracas, VE

⑦④ Vertreter:
Hiebsch, G., Dipl.-Ing.; Peege, K., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 7700 Singen

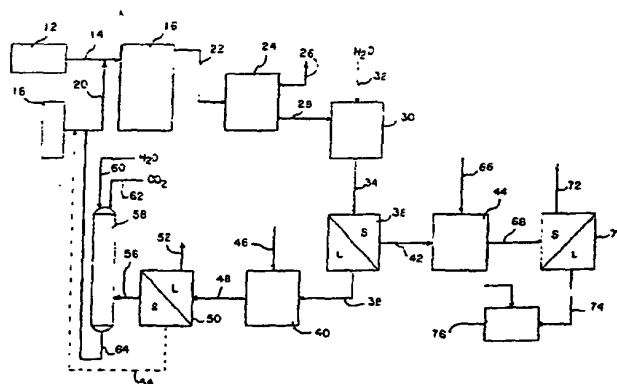
⑦② Erfinder:

Polanco, Domingo Rodriguez, Carrizal, VE; Bueno,
Cebers O. Gomez; Salazar, Ramon, Los Teques, VE;
Chamorra, Felix A. Silva, San Antonio de Los Altos,
VE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Anlage zum Herstellen eines Brennstoffes in Form einer Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion

Ein regenerierendes Verfahren, bei dem Verbrennungsasche mit Wasser gelöst wird, um eine Mutterlauge zu bilden, die ein vom festen Rückstand getrennten Additiv enthält. Die Mutterlauge wird danach mit einem basisch präzipitierenden Agens eingestellt und eine Additiv-Verbindung präzipitiert, welche dann durch Trennung von Flüssigkeit und Feststoff rückgewonnen wird. Dieses Verfahren ist vor allem nützlich für das Regenerieren des zu rezyklierenden Schwefel aufnehmenden Additivs, das in als Brennstoff eingesetzten Kohlenwasserstoffformulationen gebraucht wird, vor allem in Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsionen, die aus viskosen Kohlenwasserstoffmaterialien, mit hohem Schwefel- und Metallgehalt gebildet sind.



DE 3841456 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Brennstoffes in Form einer Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion unter Einsatz eines Schwefel aufnehmenden Additivs. Zudem erfolgt der Erfindung eine Anlage dazu.

Zähflüssige Kohlenwasserstoffe mit geringer Dichte, die in Kanada, der UdSSR, den USA, China und Venezuela vorkommen, sind normalerweise flüssig und weisen Viskositäten im Bereich von 10 000 bis 200 000 CP (Centipoise, dynamische Viskosität) sowie API Dichten (American Petroleum Institute) von weniger als 12 auf. Diese Kohlenwasserstoffe werden derzeit entweder durch mechanisches Pumpen, durch Dampfinkjektion oder durch Bergbautechniken produziert. Die breite Verwendung dieser Materialien als Brennstoffe wird aus mehreren Gründen verhindert, beispielsweise durch Schwierigkeiten bei der Produktion, beim Transport und bei der Handhabung des Materials, und, was noch wichtiger ist, wegen ungünstiger Verbrennungseigenschaften wie Emission hochschwefeliger Oxide und unverbrannter Feststoffe.

Bisher gibt es zwei von Kraftwerken eingesetzte kommerzielle Verfahren, um die Schwefeloxid-Emissionen zu reduzieren. Das erste Verfahren ist die "Ofen-Kalkstein-Injektion", bei welcher der in den Ofen eingebrachte Kalkstein mit den Schwefeloxiden reagiert und so feste Sulfatpartikel bildet, die vom Rauchgas durch konventionelle Partikel-Kontrollvorrichtungen entfernt werden. Die Kosten für die Verbrennung eines typischen hochschwefeligen Brennstoffes mit dem Kalkstein-Injektionsverfahren belaufen sich auf 2 bis 3 Dollar pro Barrel (1 US Barrel = 158,97 l). Die durch dieses Verfahren entfernte Schwefeloxidge menge beträgt etwa 50%. Ein wirksameres Verfahren zum Entfernen von Schwefeloxiden von Kraftwerken ist die Rauchgas-Entschwefelung, durch das Mischen des $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ mit den Rauchgasen im Ofen. Bei diesem Verfahren werden 90% der Schwefeloxide entfernt, die nun bei entstehenden Kosten für die Verbrennung belaufen sich jedoch auf 4 bis 5 Dollar pro Barrel Brennstoff. Aufgrund dieser Tatsachen, vor allem wegen des hohen Schwefelgehaltes, und im Hinblick auf die mit deren Verbrennung verbundenen hohen Kosten, wurden viskose Kohlenwasserstoffe auf kommerzieller Ebene als Brennstoffe noch nicht erfolgreich eingesetzt.

Die Bildung von Oel-in-Wasser-Emulsionen zur Verwendung als brennbare Brennstoffe ist der im Prioritätsintervall publizierten DE-OS 37 20 216 zu entnehmen. Zudem lehrt der Stand der Technik, etwa mit der US-PS 46 18 348, daß aus viskosen Kohlenwasserstoffen mit geringer Dichte gebildete Oel-in-Wasser-Emulsionen ebenfalls erfolgreich als Brennstoff verbrannt werden können. In Kenntnis dieses Standes der Technik, hat der Erfinder erkannt, daß die Schwefeloxid-Emissionen beim Verbrennen von viskosen, hochschwefeligen Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsionen kontrolliert werden können, indem der Zusammensetzung der Emulsion Additive zugesetzt werden, welche Schwefel aufnehmen, siehe z. B. DE-OS 37 20 216 und 38 04 834.

Es ist wünschenswert, das schwefel aufnehmende Additiv regenerieren zu können, um beim Verbrennen vom Oel-in-Wasser-Emulsionen Kosten zu sparen und die Gesamteffizienz zu steigern.

Demgemäß ist es die übergeordnete Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu schaffen für die Regenerierung eines schwefel aufnehmenden Addi-

tivs, welches bei der Herstellung von Brennstoffen in Form von Kohlenwasserstoff zur Verbrennung als Brennstoff verwendet wird, insbesondere bei einer Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion zur Verbrennung als Brennstoff vor allem, bei welchem der durch hohen Schwefel- und Metallgehalt gekennzeichnete Kohlenwasserstoff ein zähflüssiger Kohlenwasserstoff mit geringer Dichte ist.

Im Rahmen der Erfindung soll das regenerierte Schwefel aufnehmende Additiv für ein weiteres Zumischen zu Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion rezykliert werden. Zudem sollen brauchbare Nebenprodukte erzeugt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst.

Die vorliegende Erfindung betrifft also ein Verfahren für die Regenerierung eines bei der Herstellung von Brennstoffen in Form von Kohlenwasserstoff verwendeten schwefel aufnehmenden Additivs, insbesondere als Brennstoff bestimmte Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsionen und vor allem solche Emulsionen, bei denen der durch hohen Schwefel- und Metallgehalt gekennzeichnete Kohlenwasserstoff ein zähflüssiger Kohlenwasserstoff mit geringer Dichte ist. Gemäß vorliegender Erfindung betrifft das erfindungsgemäße Verfahren das Präparieren und die Verbrennung eines von einem tiefen Bohrloch kommenden natürlichen Brennstoffes. Bei dem für das Verfahren besonders geeigneten Brennstoff handelt es sich vornehmlich um ein Bitumen-Rohöl mit einem hohen Schwefelgehalt, wie ihn die Rohöle aufweisen, welche im Orinoco-Gürtel in Venezuela vorkommen. Diese Bitumen-Rohöle besitzen folgende chemische und physikalische Eigenschaften: C Gew.-%: 78,2 bis 85,5; H Gew.-%: 10,0 bis 10,8; O Gew.-%: 0,26 bis 1,1; N Gew.-%: 0,50 bis 0,66; S Gew.-%: 3,68 bis 4,02; Asche Gew.-%: 0,05 bis 0,33; Vanadium ppm: 420 bis 520; Nickel ppm: 90 bis 120; Eisen ppm: 10 bis 60; Natrium ppm: 60 bis 200; Dichte API: 1,0 bis 12,0; Viskosität (CST) *50°C 1,400 bis 5,100, Viskosität (CST) 99°C (210°F): 70 bis 16,000; LHV (KCAL/KG): 8500 bis 10,000; Asphaltene Gew.-%: 9,0 bis 15,0.

Das Verfahren umfaßt das Extrahieren einer Verbrennungsasche mit Wasser, um diese aufzulösen und eine Mutterlauge zu bilden, welche das vom festen Rückstand getrennte Additiv enthält. Die Mutterlauge wird danach mit einem basischen präzipitierenden Agens eingestellt, um eine Verbindung des Additivs zu präzipitieren, welche dann zurückgewonnen wird durch Trennung der Flüssigkeit vom Feststoff. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere nützlich zum Regenerieren der in Kohlenwasserstoffsätzen oder -formulationen verwendeten Schwefel aufnehmenden rückführenden Additive, die als Brennstoffe verbrannt werden, insbesondere Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsionen aus viskosen Kohlenwasserstoffen, die durch hohen Schwefel- und Metallgehalt gekennzeichnet sind. Andere brauchbare Nebenprodukte können aus dem Verfahren der vorliegenden Erfindung rückgewonnen werden und tragen dadurch zur Gesamteffizienz und Wirtschaftlichkeit der Erfindung bei.

Wie vorstehend erwähnt, betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Regenerierung eines schwefel aufnehmenden Additivs, welches einem schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffmaterial, das als Brennstoff verbrannt werden soll, zugesetzt wird. Das Verfahren ist insbesondere nützlich für Brennstoffe in Form von Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsionen, wie in den vorstehend erwähnten deutschen Offenlegungsschriften

37 20 216 und 38 04 834 erläutert, deren Offenbarung hi r als Referenz mit einbezogen sind. Man hat herausgefunden, daß die Bildung und die Emission von Schwefeloxiden während des Verbrennen von Brennstoffen in Form von Kohlenwasserstoff einschließlich Oel-in-Wasser-Emulsionen durch Zusatz eines Additivs, welches Schwefel aufnimmt, während der Verbrennung des Brennstoffes kontrolliert werden kann. Die bevorzugten Additive für dieses Verfahren sind wasserlöslich und werden aus der Gruppe ausgewählt, die Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} und Mischungen davon enthält. Das Additiv sollte dem Kohlenwasserstoff oder der Emulsion in einem solchen molaren Verhältnis von Additiv zu Schwefel im Kohlenwasserstoff zugesetzt werden, daß SO_2 Emissionen bei der Verbrennung der Emulsion von höchstens 1.50 lb/MMBTU (Pfund/MM Britisch Thermal Units) BTU/pound durch Multipl. mit 2326 umrechenbar in Joule/kg erzielbar sind. Man hat herausgefunden, daß zur Erzielung des gewünschten Emissionspegels das Additiv in einem Molverhältnis von Additiv zu Schwefel von zumindest 0.050, bevorzugt 0.100, in der Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion vorhanden sein muß. Während der Additivpegel zur Erzielung des gewünschten Resultates von dem besonderen Additiv oder der Kombination der eingesetzten Additive abhängt, hat es sich erwiesen, daß ein Molverhältnis von Additiv zu Schwefel von zumindest 0.050 erforderlich ist. Eine vollständige Erörterung der erzielten Resultate in Anbetracht von Schwefelemissionen als Ergebnis des Gebrauches dieser Additive, ist in den vorstehend erwähnten deutschen Offenlegungsschriften zu finden. Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Regenerierung dieser schwefelaufnehmenden Additive.

Weitere erfindungswesentliche Merkmale — insbesondere der Anlage — sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnung, die ein Verfahrensschema und eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens wiedergibt.

Ein zu verbrennender Brennstoff 12 wird durch eine Leitung 14 zu einem Boiler 16 od. dgl. Siedestation gefördert. Der Brennstoff ist ein Kohlenwasserstoffrückstand, ein Rohöl oder eine Oel-in-Wasser Emulsion aus viskosem Kohlenwasserstoff oder einem anderen Kohlenwasserstoffrückstand. Diesem wird nach der Erfindung ein schwefelaufnehmendes Additiv 18 über eine Zuleitung 20 beigemischt, bevor der Brennstoff zum Boiler 16 gelangt.

Die bevorzugten schwefelaufnehmenden Additive zum Einsatz im Verfahren sind wasserlöslich und werden aus der Gruppe ausgewählt, die Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} und Mischungen davon enthält. Nach dem Verbrennen des Brennstoffes im Boiler 16 werden die Overhead-Gase über eine Leitung 22 zu einem elektrostatischen Separator 24 gebracht, in welchem eine Verbrennungsasche von den über einen Auslaß 26 ausgebrachten Abgasen getrennt wird. Die Verbrennungsasche wird über eine Ascheleitung 28 zu einer Löse- oder Extraktionszone (leaching zone) 30 gefördert und dort mit über eine Leitung 32 zugeführtem Wasser behandelt, um das wasserlösliche, schwefelaufnehmende Additiv zu lösen, welches nach der Verbrennung des Brennstoffes die Form eines Sulfats hat.

Erfindungsgemäß wird die Verbrennungsasche mit Wasser behandelt (leached), in einem Verhältnis von

Wasser zu Asche — in Millilit. zu Gramm — von 1 : 1 bis 30 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 10 : 1. Das Extraktionsverfahren, bzw. der Leachingschritt wird bei einer Temperatur von ungefähr 5 bis 200°C, vorzugsweise 15 bis 95°C, durchgeführt. Bei Betriebstemperaturen unter 100°C wird zum Durchführen der Extraktionsstufe ein Druck von 1 atm bevorzugt. Die benötigte Zeit für das Lösen beträgt etwa 0.1 bis 5 Stunden, vorzugsweise 0.2 bis 3 Stunden. Nach der Extraktion wird die Lösung über eine Leitung 34 einem Separator 36 zugeführt, in dem die Mutterlauge (pregnant leach liquor) von dem festen Rückstand getrennt und dann über eine Leitung 38 zu einer Fäll- oder Präzipitationszone 40 gelangt. Jener feste Rückstand wird — wie nachstehend erörtert — über eine Leitung 42 zur weiteren Behandlung einer weiteren Extraktionszone (leaching zone) 44 zugeführt.

In der Präzipitationszone 40 wird die Mutterlauge über Zuleitung 46 mit einem basischen präzipitierenden (base precipitating) Agens eingestellt, um so das schwefelaufnehmende Additiv als Verbindung (compound) zu präzipitieren. Geeignete basische präzipitierende Agens umfassen NH_4OH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , bzw. Mischungen davon. Das basische ausfällende Agens wird in einer Menge zugesetzt, die ausreicht, den pH-Wert der Lösung auf mehr als 7 einzustellen, vorzugsweise auf einen pH-Wert zwischen 9 und 11. Das Abscheide- oder Präzipitationsverfahren findet in einem Temperaturbereich von 5 bis 95°, vorzugsweise 25 bis 80°C, statt. Die präzipitierte Lösung wird danach über Leitung 48 einer Trennstufe 50 zugeleitet, in der das Präzipitat von der Flüssigphase getrennt wird, letztere kann dann über eine Ableitung 52 weggeführt werden.

Je nach dem in der Präzipitationszone 40 eingesetzten basischen präzipitierenden Agens werden das Präzipitat und die in der Trennstufe 50 abgeleitete Flüssigkeit verschieden sein. Wenn z. B. NaOH als präzipitierendes Agens verwendet wird, ist das Präzipitat ein Hydroxid in relativ reiner Form. Wird z. B. Mg als schwefelaufnehmendes Additiv eingesetzt, so ist das Präzipitat $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Wird NH_4OH als präzipitierendes Agens eingesetzt, so ist das Präzipitat wieder ein Hydroxid in relativ reiner Form. In diesem Falle enthält die über Leitung 52 abgeführte Flüssigkeit Ammoniumsulfat, das z. B. als Düngemittel brauchbar ist und aus dem Reaktor durch bekannte Kristallisationsverfahren rückgewonnen werden kann. Wird schließlich Na_2CO_3 als präzipitierendes Agens eingesetzt, so ist das daraus resultierende Präzipitat eine unreine Mischung aus einem Karbonat und einem Sulfat, welche im Falle eines Mg -Additivs MgCO_3 und Na_2SO_4 wäre. Es hat sich erwiesen, daß jedes der vorstehenden basischen präzipitierenden Agens dazu führt, daß über 90% des schwefelaufnehmenden Additivs präzipitiert werden, wobei mit NaOH 99.9%, mit NH_4OH 93% und mit Na_2CO_3 96% präzipitiert werden.

Das im Separator 50 abgetrennte schwefelaufnehmende Additiv-Compound kann — je nach Wunsch — über eine Leitung 54 zurück zur Zuleitung 20 gefördert werden, um in Leitung 14 mit Kohlenwasserstoff-Brennstoff gemischt zu werden.

Erfindungsgemäß ist es wünschenswert, daß das schwefelaufnehmende Additiv in der Form eines Karbonats vorliegt. Um dies zu erreichen, muß die schwefelaufnehmende Additiv-Verbindung von der Trennstufe 50 über Leitung 56 zu einem geschlossenen Behälter 58 gefördert werden, in welchem das Compound von Addi-

tiv und Hydroxid über Zuführungen 60 und 62 mit Wasser und CO₂-Gas behandelt wird. Das CO₂ wird dem Behälter 58 zugegeben und die Verbindung von schwefelaufnehmendem Additiv und Hydroxid bei einem CO₂-Partialdruck von bis zu 1000 psi, vorzugsweise 1 bis 500 psi, und einer Temperatur von 0° bis 150°C, insbesondere von 3 bis 95°C. Die Mischung wird im geschlossenen Behälter 58 geschüttelt, und ein schwefelaufnehmendes Additiv-Karbonat wird als Lösung vom Behälter 58 entfernt und kann über Leitung 64 rückgeführt werden zur Beimengung zum Kohlenwasserstoff-Brennstoff.

Wie vorstehend erwähnt, kann der feste Rückstand aus der Trennzone 36 in der Leaching- oder Extraktionszone 44 so bearbeitet werden, daß Vanadium und Nickel rückgewonnen werden können. Ein fester Rückstand wird mit einer über eine Zuleitung 66 geförderten Säure gelöst. Eine geeignete Flüssigkeit ist z. B. eine 20%ige H₂SO₄-Lösung. Es wird eine 2 bis 30%ige schwefelige Säure in einem Verhältnis von Lösung zu festem Rückstand (in Milliliter zu Gramm) von 1 : 1 bis 30 : 1 beigelegt, bevorzugt 2 : 1 bis 10 : 1. Nach der Extraktion der Säure (acid leaching), bei der die feste Mischung aufgelöst wird, wird die Lösung über Leitung 68 zu einer Trennzone 70 gefördert, wobei der Feststoff über einen Austrag 72 abgeführt und die Mutterlauge über eine Leitung 74 zu einem Metallabscheider oder einer Metallpräzipitationszone 76 gefördert wird, in welcher der pH-Wert der Lösung auf etwa 2 eingestellt und das Vanadium präzipitiert wird. Danach kann Nickel präzipitiert werden, indem der pH-Wert der Flüssigkeit auf 5 bis 6 eingestellt wird.

Das nachfolgende Beispiel soll die Erfindung erläutern, ohne den Schutzbereich zu beschränken.

Beispiel

Durch Mischen schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffs und Wasser mit einem Emulgator wurde eine Oel-in-Wasser-Emulsion hergestellt. Ein wasserlösliches Additiv in Form eines Magnesiumsalzes (MgCl₂) wurde der Emulsion bezüglich des Kohlenwasserstoffes in einer solchen Menge zugesetzt, daß das Molverhältnis von Magnesium zu Schwefel 0.100 entsprach. Die resultierende Emulsion wurde verbrannt und hinterließ dabei eine Verbrennungasche, die Magnesiumsulfat enthielt. 1000 Gramm Asche wurden mit 5000 ml Wasser (Verhältnis von Asche zu Wasser von 1 : 5) zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 30°C dem Leaching unterzogen. Die Lösung wurde dann durch Filtration getrennt und hinterließ einen festen Rückstand von 300 Gramm, was zeigt, daß 70% des ursprünglich in der Asche vorhandenen Magnesiums in die Lösung übergegangen war.

Drei 100 ml Proben der wie oben rückgewonnenen Mutterlauge wurden zurückbehalten und jeweils als Probe I, Probe II und Probe III bezeichnet.

Probe I wurde mit 61 ml basischem präzipitierenden Agens in Form einer 10%igen N₂OH-Lösung bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 1 atm gemischt. Die Präzipitation von Mg erfolgte fast unverzüglich.

99,9% des in der Mutterlauge vorhandenen Magnesiums wurden präzipitiert und mit Röntgenstrahlen durch Diffraktion als relativ reines Mg(OH)₂ identifiziert.

Die Probe II wurde mit 61 ml basischem präzipitierenden Agens in Form einer 10%igen NH₄OH-Lösung

bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 1 atm gemischt. 93% des in der Flüssigkeit vorhandenen Magnesiums wurden präzipitiert und mit Röntgenstrahlen durch Diffraktion als relativ reines Mg(OH)₂ festgestellt. Zudem wurde Ammoniumsulfat aus der Flüssigkeit durch Kristallisation rückgewonnen.

Schließlich wurde Probe III mit 61 ml NaCO₃ als präzipitierendes Agens bei derselben Temperatur und demselben Druck wie bei den Proben I und II gemischt. 96% des Magnesiums wurden präzipitiert. Das Präzipitat wurde durch Röntgenstrahlen-Diffraktion identifiziert und erwies sich als unreine Mischung von MgCO₃ und Na₂SO₄.

Um das erwähnte Mg(OH)₂-Präzipitat zu regenerieren und zu rezyklieren, wurde das Präzipitat in einem geschlossenen Behälter durch mechanisches Rütteln gelöst und CO₂-Gas bei einem Partialdruck von 30 psi bei 25°C injiziert, um MgCO₃ freizusetzen.

100 g des festen Rückstandes aus der Wasser-Extraktionsstufe der ursprünglichen Verbrennungasche wurden mit 500 ml einer 20%igen H₂SO₄-Lösung bei 80°C zwei Stunden lang extrahiert. Nach der Extraktion, bzw. dem Leachen, waren 88% des Rückstands aufgelöst, und das ganze Vanadium sowie der ganze Nickel im Rückstand waren gelöst. Die resultierende Flüssigkeit wurde getrennt und Vanadium durch Einstellen des pH-Wertes der Lösung auf 2 mit HCL präzipitiert. Danach wurde der pH-Wert auf 6 eingestellt, um den Nickel auszufällen.

Die Erfindung kann auch in anderen Ausführungsformen verkörpert und auf andere Weise durchgeführt werden, ohne daß man vom Erfindungsgedanken oder den kennzeichnenden Merkmalen der Erfindung abweicht. Vorliegende Ausführung soll daher in jeder Hinsicht erläuternd und nicht beschränkender Art sein; auch sollen die nachstehenden Ansprüche alle Abänderungen, die in Bedeutung und Umfang einer Äquivalenz liegen, mit erfassen.

Positionszahlen-Liste

- 12 Brennstoff
- 14 Leitung 12—16
- 16 Boiler, Siedestation
- 18 Schwefel aufnehmendes Additiv
- 20 Zuleitung 18 zu 14
- 22 Leitung für Overhead-Gase 16—24
- 24 elektrostatischer Separator
- 26 Auslaß an 24
- 28 Ascheleitung
- 30 Löse-, Extraktions-, Leachingzone für Verbrennungasche,
- 32 Zuleitung für Wasser zu 30
- 34 Leitung 30—36
- 36 Separator
- 38 Leitung 36—40
- 40 Fäll-, Präzipitationszone
- 42 Leitung 36—44
- 44 Löse-, Extraktions-, Leachingzone für Rückstand aus 36
- 46 Zuleitung zu 40
- 48 Leitung 40—50
- 50 Trennstufe
- 52 Ableitung an 50 für Flüssigphase
- 54 Leitung 50—20
- 56 Leitung 50—58
- 58 geschlossener Behälter, Rüttelbehälter
- 60 Zuführung für H₂O zu 58
- 62 Zuführung für CO₂ zu 58

- 64 Leitung 58—20
 66 Zuleitung zu 44 für Säure
 68 Leitung 44—70
 70 Trennzone
 72 Feststoffaustrag von 70
 74 Leitung 70—76
 76 Metallabscheider

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Brennstoffes in Form einer Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion unter Einsatz eines Schwefel aufnehmenden Additivs, dadurch gekennzeichnet,

- (a) daß ein schwefelhaltiger Kohlenwasserstoff und Wasser mit einem Emulgator und dem wasserlöslichen Schwefel aufnehmenden Additiv zur Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion gemischt wird,
 - (b) die Emulsion verbrennt und eine Verbrennungsasche gebildet wird, welche das wasserlösliche Additiv als Sulfatverbindung enthält,
 - (c) die Verbrennungsasche gelöst, die Verbindung von Additiv und Sulfat unterbrochen und eine das Additiv beinhaltende Mutterlauge hergestellt wird,
 - (d) die Mutterlauge gelöst wird,
 - (e) die Mutterlauge mit einem basisch präzipitierenden Agens eingestellt und eine Additiv-Verbindung präzipitiert wird, wonach die Additiv-Verbindung rückgewonnen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additiv-Verbindung der Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion vor deren Verbrennung in Form eines Brennstoffes rezykliert und zugemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das schwefelaufnehmende Additiv aus der Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} und/oder Mischungen davon enthaltenden Gruppe ausgewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das basisch präzipitierende Agens aus der NH_4OH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 und/oder Mischungen davon enthaltenden Gruppe ausgewählt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Additiv-Verbindung ein Hydroxid ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung von Additiv und Hydroxid mit Wasser und Kohlendioxid zur Bildung einer Verbindung von Additiv und Karbonat gemischt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung von Additiv und Karbonat mit der Kohlenwasserstoff-in-Wasser-Emulsion, vor deren Verbrennen als Brennstoff rezykliert und zugemischt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff Metalle enthält, die während des Schrittes (c) von der Mutterlauge getrennt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle durch das Mischen des festen Rückstandes mit einer Säure und anschließend durch das Einstellen des pH-Wertes der Säure zwischen 2 bis 6 ausgebracht werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch das Einstellen des pH-Wertes auf etwa 2 und anschließendes Einstellen des pH-Wertes auf 5 bis 6.

11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Additiv-Verbindung Ammoniumhydroxid ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß während des Schrittes (e) Ammoniumsulfat durch ein Kristallisationsverfahren gewonnen wird.

13. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsasche bei einem Wasser/Asche Verhältnis — in Milliliter zu Gramm — von 1 : 1 bis 30 : 1 mit Wasser extrahiert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsasche bei einem Wasser/Asche Verhältnis — in Milliliter zu Gramm — von 2 : 1 bis 10 : 1 mit Wasser extrahiert wird.

15. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsasche bei einer Temperatur von 5 bis 200°C extrahiert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsasche bei einer Temperatur von 15 bis 95°C extrahiert wird.

17. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsasche während einer Zeitdauer zwischen 0,1 und 5 Stunden extrahiert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch eine Zeitdauer zwischen 0,2 und 3 Stunden.

19. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge mit der Base auf einen pH-Wert größer als 7 eingestellt wird.

20. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge mit der Base auf einen pH-Wert zwischen 9 und 11 eingestellt wird.

21. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Additiv-Verbindung bei einer Temperatur von 5 bis 95°C präzipitiert wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, gekennzeichnet durch eine Temperatur von 25 bis 80°C.

23. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid der Verbindung von Additiv und Hydroxid in einem geschlossenen Behälter bei einer Temperatur von 0 bis 150°C und/oder bei einem CO_2 -Partialdruck von bis zu 1000 psi beigefügt wird.

24. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid der Verbindung von Additiv und Hydroxid bei einer Temperatur von 3 bis 95°C und einem CO_2 -Partialdruck von 1 bis 500 psi beigefügt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, gekennzeichnet durch Rütteln des geschlossenen Behälters.

26. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 25, insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß die Säure eine 2 bis 30%ige schweflige Lösung ist und in einem Verhältnis von Lösung zu festem Rückstand — in Milliliter zu Gramm — von 1 : 1 bis 30 : 1 beigefügt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, gekennzeichnet durch ein Verhältnis von Lösung zu festem Rückstand — in Milliliter zu Gramm — von 2:1 bis 10:1.
28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert auf 2 und anschließend auf einen Wert auf zwischen 5 und 6 eingestellt wird.
29. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß zum Rückgewinnen des schwefelaufnehmenden Additivs aus einer Verbrennungsasche diese zum Lösen des schwefelaufnehmenden Additivs aufgelöst und eine Mutterlauge gebildet wird, die dieses Additiv enthält, wonach die Mutterlauge abgetrennt und mit einem basisch präzipitierenden Agens eingestellt wird, um die Additiv-Verbindung zu präzipitieren, die anschließend rückgewonnen wird.
30. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsasche aus einer Siedestation für die mit dem Additiv versetzte Emulsion zur Löse- oder Extraktionszone gelangt, dort mit Wasser gemischt und einer Separationszone zugeführt wird.
31. Verfahren nach Anspruch 30, gekennzeichnet durch eine Entgasung der Verbrennungsasche vor der Lösestation.
32. Verfahren nach Anspruch 30, gekennzeichnet durch eine Betriebstemperatur der Löse- oder Extraktionszone bis zu 200°C, bevorzugt 15 bis 95°C bei einem Betriebsdruck von etwa 1 atm.
33. Verfahren nach Anspruch 30 oder 32, gekennzeichnet durch eine Verweilzeit in der Löse- oder Extraktionszone von etwa 0,1 bis 5 Stunden, bevorzugt 0,2 bis 3 Stunden.
34. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Lösezone die Mutterlauge vom Rückstand getrennt und einer Präzipitationszone zugeleitet wird, in der ein Mischen mit einem basisch präzipitierenden Agens erfolgt.
35. Verfahren nach Anspruch 34, gekennzeichnet durch ein basisch präzipitierendes Agens aus der Gruppe NH_4OH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 und/oder Mischungen davon.
36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert in der Präzipitationszone auf mehr als 7, bevorzugt 9 bis 11, eingestellt wird.
37. Verfahren nach Anspruch 34 oder 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 5 und 95°C, bevorzugt zwischen 25 und 80°C eingestellt wird.
38. Verfahren nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Präzipitierung ein Compound mit dem Schwefel aufnehmenden Agens von der Flüssigkeit getrennt und dem Additiv oder dem Brennstoff vor dessen Verbrennung zugeführt wird.
39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß das Compound nach der Präzipitierung einem Behandlungsbehälter mit Zuleitungen für Wasser und CO_2 -Gas zugeführt sowie ein Additiv-Karbonat erzeugt wird.
40. Verfahren nach Anspruch 38 oder 39, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv-Karbonat dem Brennstoff zugeführt wird.
41. Verfahren nach Anspruch 39, gekennzeichnet

durch einen CO_2 -Partialdruck von bis zu 1000 psi, vorzugsweise 1 bis 500 psi, und einer Temperatur von 0° bis 150°C.

42. Verfahren nach Anspruch 30 oder 34, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Rückstand aus der Separationszone gelöst wird.

43. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösen mit etwa 20%iger H_2SO_4 erfolgt.

44. Verfahren nach Anspruch 42 oder 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zu einer Trennzone geführt und dort der pH-Wert auf etwa 2 eingestellt wird.

45. Verfahren nach einer der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert auf 5 bis 6 eingestellt wird.

46. Anlage zur Durchführung eines Verfahrens nach wenigstens einer der voraufgehenden Ansprüche, bei dem ein Kohlenwasserstoffausgangsmaterial in einer Verbrennungsstation verbrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbrennungsstation (16) eine Mischstation für das Ausgangsmaterial und einem Schwefel aufnehmendes Additiv vorgeordnet sowie dem Ascheaustrag (22) der Verbrennungsstation eine Lösungsstation (30) zum Anlösen der Asche mit Wasser nachgeschaltet ist, an die eine Separiereinrichtung (36) zum Trennen des Feststoffes von Flüssigkeit anschließt.

47. Anlage nach Anspruch 46, gekennzeichnet durch eine Präzipitationsstufe (40) für die Flüssigkeit zu deren Mischen mit einem basisch präzipitierenden Agens, sowie eine nachgeordnete Trennstufe (50) mit Feststoffaustrag (54, 56).

48. Anlage nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffaustrag (54) mit der Additiv-Leitung (20) vor der Verbrennungsstation (16) verbunden ist.

49. Anlage nach Verfahren 47 oder 48, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Feststoffaustrag (54) der Trennstufe (50) und der Additiv-Zuleitung (20) ein Mischbehälter (58) mit H_2O - und CO_2 -Zulauf (60, 62) eingefügt ist.

50. Anlage nach wenigstens einer der Ansprüche 46 bis 49, gekennzeichnet durch ein dem Flüssigkeitsaustrag (42) der Separiereinrichtung (36) eine Säurelösungsstation (44) mit Separator (70) nachgeordnet ist.

- Leerseite -

3841456

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

38 41 456
C 10 L 1/32
9. Dezember 1988
29. Juni 1989

24*

